植 物 分 类 与 资 源 学 报 2013, 35 (4): 501 ~ 504
Plant Diversity and Resources DOI: 10.7677/ynzwyj201313011

菊状千里光中 Jacaranone 类化合物*

张 丰, 苏日娜, 武海波, 王文蜀**
(中央民族大学 生命与环境科学学院, 北京 100081)

摘要: 从菊状千里光 (*Senecio laetus*) 全草中分离得到 7 个 Jacaranone 类化合物, 它们的结构运用现代波谱技术确定为 jacaranone (**1**); 3-hydroxy-2, 3-dihydrojacaranone methyl ester (**2**); 1-羟基-4-氧代-2, 5-环己二烯-1-醋酸乙酯 (**3**); 2-jacaranone 酰基-α-D-吡喃葡萄糖酯和 2-jacaranone 酰基-β-D-吡喃葡萄糖酯的混合物 (**4**、**5**); l-jacaranone 乙酯-β-D-吡喃葡萄糖苷 (**6**); 1-羟基-4-氧代-2, 5-环己二烯-1-醋酸 (**7**)。首次报道菊状千里光中 Jacaranone 类化合物的存在, 支持了国外学者认为该类化合物是千里光属植物特征次生代谢产物的推论。

关键字: 千里光属; 菊状千里光; Jacaranone
中图分类号: Q 946 **文献标识码**: A **文章编号**: 2095-0845(2013)04-501-04

Jacaranone Derivatives from *Senecio laetus* (Compositae)*

ZHANG Feng, SU Ri-Na, WU Hai-Bo, WANG Wen-Shu**
(*College of Life and Environmental Sciences*, *Minzu University of China*, Beijing 100081, China)

Abstract: Seven jacaranone derivatives were isolated from the MeOH extract of the whole plants of *Senecio laetus*. Structures of the compounds were elucidated on the basis of extensive spectroscopic. They were jacaranone (**1**); 3-hydroxy-2, 3-dihydrojacaranone methyl ester (**2**); 1-hydroxy-4-oxo-2, 5-hex edine-1-ethyl acetate (**3**); the mixture of 2-jacaranoneacyl-α-D-pyran glucose ester and 2-jacaranoneacyl-β-D-pyran glucose ester (**4**, **5**); l-jacaranonacetate-β-D-pyran glucose ester (**6**) and 1-hydroxy-4-oxo-2, 5-hexedine-1-ethylic acid (**7**). The jacaranone derivatives were all isolated from this plant for the first time. The results supported that jacaranone derivatives could be characteristic secondary metabolite of *Senecio*.

Key words: *Senecio*; *Senecio laetus*; Jacaranone

千里光属 (*Senecio* L.) 植物具有活血消肿、清热解毒等功效, 是民族民间常用药, 现代医药研究表明该属植物具有抗菌、抗滴虫和较好的抗癌活性 (江苏新医学院, 1977)。

菊状千里光 (*Senecio laetus* Edgew) 为菊科 (Compositae) 千里光属多年生草本植物。至今, 国内外对菊状千里光化学成分的研究并不全面 (金军等, 2007; 张朝凤等, 2008), 也未发现其中的特征次生代谢产物 (李琳等, 2009; 孙莉和闫永波, 2011)。本实验室从采自贵州民族地区的菊状千里光 (*S. laetus*) 全草的甲醇浸膏中, 经常规硅胶柱层析 (Slica gel CC)、凝胶柱层析 (Sephadex LH-20CC) 及制备薄层层析 (PTLC) 反复分离, 运用 EI-MS、^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 等现代波谱技术, 结合文献数据对比确定得到 7 个 Jacaranone 类化合物。

* 基金项目: 国家自然科学基金 (31200260); 中央民族大学 "111 引智工程" 项目 (B08044); 中央民族大学 "985" 工程项目 (MUC98504-14、MUC98507-08); 北京市教育委员会科技成果转化与产业化项目
** 通信作者: Author for correspondence; E-mail: wangws@ muc. edu. cn
收稿日期: 2013-01-28, 2013-03-08 接受发表
作者简介: 张 丰 (1989-) 女, 在读硕士研究生, 主要从事植物化学研究。E-mail: zhangfeng808@ gmail. com

1　材料

1.1　仪器

RE52AA旋转蒸发器（上海亚荣生化仪器厂，上海）；X-6显微熔点仪（北京泰克仪器有限公司，北京）；341LC自动电子旋光测量仪（Perkin Elmer）；JASCO V-550紫外可见分光光度计（日本分光公司）；Bruker-VERTEX 70 FT-IR红外光谱仪；1 H-NMR：Bruker DRX500超导核磁共振波谱仪（瑞士布鲁克公司）；^{13}C-NMR、DEPT：Bruker AVENCEⅢ 600超导核磁共振波谱仪（瑞士布鲁克公司）。

1.2　试剂与药材

氯仿，丙酮，石油醚，甲醇，乙酸乙酯，二氯甲烷（均分析纯，北京化工厂）；薄层色谱硅胶（GF_{254}）与柱色谱硅胶（200～300目）（青岛海洋化工有限公司）；Sephadex LH-20（Pharmacia）；$CDCl_3$，CD_3OD，Acetone-d_6（北京化工厂）。本实验所用的菊状千里光全草于2009年7月采自贵州宽阔水自然保护区，经海南师范大学梁伟教授鉴定为*Senecio laetus* Edgew。凭证样品储存在中央民族大学生命与环境科学学院，标本号No. 20090701。

2　实验部分

2.1　提取与分离

菊状千里光干燥全草（1.2 kg）粉碎，以3～5倍甲醇作为溶剂浸泡，过滤，滤液减压浓缩得到黑色粘稠状浸膏67.0 g。将该部分浸膏拌以等量硅胶（200～300目），红外灯下挥发干溶剂，670 g硅胶（200～300目）湿法装柱进行层析，以石油醚/乙酸乙酯溶剂系统进行梯度洗脱，薄层检测后更换梯度合并相似组分。石油醚/乙酸乙酯3∶1洗脱部分用Sephadex LH-20（氯仿/甲醇1∶1）柱层析去除色素后，得浸膏3.4 g；用60 g硅胶（200～300目）湿法装柱，用氯仿/丙酮15∶1洗脱，薄层制备，得化合物**2**（2.6 mg）。石油醚/乙酸乙酯2∶1洗脱部分去除色素后，湿法装柱，用石油醚/氯仿/甲醇10∶10∶1洗脱后，再次湿法装柱，用氯仿/甲醇25∶1洗脱，再经薄层制备，得化合物**1**（4.7 mg）。石油醚/乙酸乙酯1∶1洗脱部分去除色素后，湿法装柱，用氯仿/丙酮15∶1洗脱，薄层制备，得化合物**7**（4.5 mg）和化合物**3**（16.4 mg）。纯丙酮部分去除色素后，湿法装柱，用氯仿/甲醇5∶1洗脱后，湿法装柱，用氯仿/甲醇5∶1洗脱；第11～21（纯丙酮）馏分合并，石油醚/氯仿/甲醇3∶2∶1薄层制备，得化合物**6**（6.2 mg）。第25～35（纯丙酮）馏分合并，石油醚/氯仿/甲醇3∶2∶1薄层制备，得化合物**4**和化合物**5**（共13.0 mg）。

2.2　结构鉴定

化合物1：白色针状结晶（$CHCl_3$）；ESIMS [$M+H^+$]=183；m. p. 79-81℃。UV λ_{max}^{MeOH} 227 nm。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3390，1720。^{1}H-NMR谱中给出典型的Jacaranone骨架信号峰：[δ_H 2.77（2H，s，H-7），6.09（2H，d，J=10.0 Hz，H-2，H-6），7.08（2H，d，J=10.0 Hz，H-3，H-5）]；此外还可以观察到一个甲氧基单峰信号δ_H 3.63（3H，s，H-9）。其碳谱数据为，DEPT、^{13}C-NMR（Acetone-d_6）δ（ppm）：186.0（C，C-1），171.0（C，C-8），149.0（CH，C-3，5），128.2（CH，C-2，6），67.2（C，C-4），64.0（CH_3，C-9），44.0（CH_2，C-7）。根据以上数据，化合物**1**被鉴定为jacaranone（Jo等，2005）。

化合物2：黄色无定形粉末；ESIMS [$M+H^+$]=201。[α]$_D^{20}$-10.5（c 0.5，CH_2Cl_2）；UV λ_{max}^{MeOH} 244 nm。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3438，1732，1682。1H-NMR显示一对顺式双键质子信号δ_H 6.97（1H，d，J=10.0 Hz，H-5），6.23（1H，d，J=10.0 Hz，H-6），和一个连氧质子信号δ_H 4.87（1H，t，J=5.1 Hz），以及一对同碳偶合亚甲基信号δ_H 2.84（1H，dd，J=5.1，17.5 Hz），δ_H 3.01（1H，dd，J=5.1，17.5 Hz），这提示该化合物具有Jacaranone骨架，但其中一组双键被饱和。其碳谱数据DEPT、^{13}C-NMR（$CDCl_3$）δ（ppm）：201.0（C，C-1），173.4（C，C-8），146.5（CH，C-5），126.8（CH，C-6），70.5（CH，C-3），72.4（C，C-4），53.5（CH_3，C-9），43.9（CH_2，C-7），43.8（CH_2，C-2）支持了氢谱的推论。上述光谱数据与文献报道的3-hydroxy-2，3-dihydrojacaranone methy ester的光谱数据一致（Jo等，2005），化合物**2**被鉴定为3-hydroxy-2，3-dihydrojacaranone。

化合物3：白色粉末；ESIMS [$M+H^+$]=197。UV λ_{max}^{MeOH} 227 nm。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3450，1730，1675。1 H-NMR谱中给出典型的Jacaranone骨架信号峰：[δ_H 2.78（2H，s，H-7），6.01（2H，d，J=9.5 Hz，H-2，H-6），7.02（2H，

d，J=9.5 Hz，H-3，H-5)]；此外，氢谱中还有 δ_H 1.24（3H，t，J=7.0 Hz）处的一个甲基，δ_H 4.30（2H，q，J=7.0 Hz，H-9）处的一个连氧亚甲基信号，两者偶合，提示一个乙基。其碳谱数据 DEPT、^{13}C-NMR（CD_3OD）δ（ppm）：184.8（C，C-1），168.4（C，C-8），149.7（CH，C-3，5），125.2（CH，C-2，6），65.4（C，C-4），43.1（CH_2，C-9），12.5（CH_3，C-10），59.2（CH_2，C-7）与氢谱数据一致。对照化合物 **1** 的数据，结合文献（Leslie 等，1982）的光谱数据，化合物确定为 1-羟基-4-氧代-2，5-环己二烯-1-醋酸乙酯。

化合物 4，5：黄色胶状物；ESIMS [M+H$^+$] =331。^{1}H-NMR 谱给出典型的 Jacaranone 骨架信号峰：[δ_H 2.77（4H，s，H-7），6.18（4H，d，J=10.0 Hz，H-2，H-6），7.10（4H，d，J=10.0 Hz，H-3，H-5)]，但信号的积分高度表明该物质中应含有两个 Jacaranone 单元；进一步观察 1H-NMR 谱发现在位移 $\delta 3\times10^{-6}$ ~ $\delta 5\times10^{-6}$ 的范围内存在两组葡萄糖信号峰，包括两个端基质子信号分别为：δ_H 5.13（1H，d，J=3.5 Hz，H-1′）和 δ_H 4.47（1H，d，J=7.5 Hz，H-1′），和 δ_H 4.42（1H，m，H-2′），3.02－3.38（3H，m，H-3′，4′，5′），4.10（2H，m，H-6′α），4.32（2H，m，H-6′β）。其碳谱数据为^{13}C-NMR（Acetone-d_6）δ（ppm）：185.4（C，C-1），125.6（CH，C-2），150.1（CH，C-3），69.2（C，C-4），152.7（CH，C-5），127.2（CH，C-6），41.8（CH_2，C-7α），43.6（CH_2，C-7β），168.2（C，C-8），91.5（CH，C-1′α），96.0（CH，C-1′β），75.3（CH，C-2′），71.2（CH，C-3′），72.1（CH，C-4′α），70.0（CH，C-4′β），76.0（CH，C-5′），61.0（CH_2，C-6′）。与文献报道的一对 jacaranone 苷混合物的 NMR 数据（田小雁等，2009）比较，包括一分子的 α 构型葡萄糖取代 jacaranone 和一分子 β 构型葡萄糖取代 jacaranone，根据上述光谱数据，对比文献（田小雁等，2009）相关数据，鉴定所得为 2-jacaranone 酰基-α-D-吡喃葡萄糖酯 **4** 和 2-jacaranone 酰基-β-D-吡喃葡萄糖酯 **5** 的混合物。

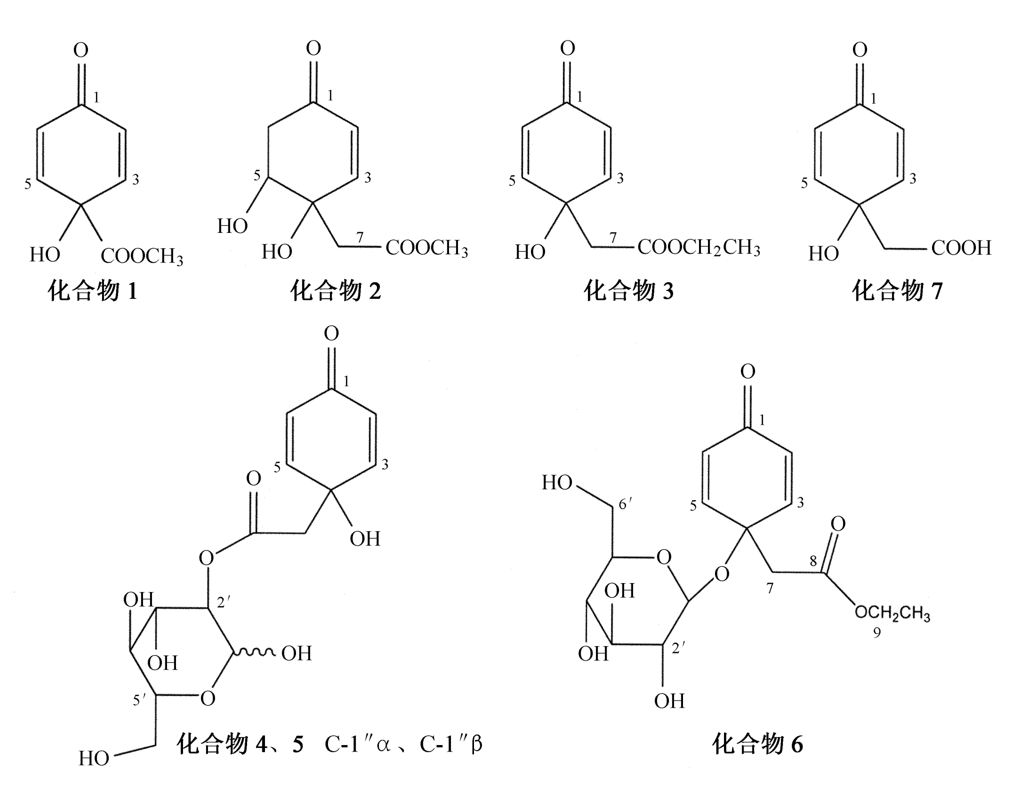


图 1　菊状千里光中 Jacaranone 衍生物 **1** ~ **7**

Fig. 1　Jacaranone derivatives **1–7** from *Senecio laetus*

化合物6：黄色胶状物；ESIMS［M+H$^+$］= 359。UV λ_{max}^{MeOH} 239 nm。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3394，1732，1672，1082，1034。1H-NMR谱给出典型的Jacaranone骨架信号峰：［δ_H 2.71（2H，s，H-7），6.15（2H，d，J=10.0 Hz，H-2，H-6），7.09（2H，d，J=10.0 Hz，H-3，H-5）］，此外氢谱显示一组乙基信号：δ_H1.21（3H，t，J=7.2 Hz，H-10），δ_H［3.83（1H，m，H-9a），3.55（1H，m，H-9b）］，两者偶合。对比化合物**2**的氢谱数据，推测化合物**6**也含有一分子jacaranone ethyl ester。此外，^{1}H-NMR谱还出现了一组葡萄糖的信号，分别为端基质子δ_H 4.25（1H，d，J=7.5 Hz，H-1′），和其他连氧质子δ_H 4.17（1H，dd，J = 2.0，12.0 Hz，H-6′a），4.02（1H，dd，J=5.6，12.0 Hz，H-6′b），3.02-3.38（4H，m，H-2′，3′，4′，5′）。根据端基质子的偶合常数，判断该葡萄糖分子应为β构型。其碳谱数据DEPT、^{13}C-NMR（CD_3OD）δ（ppm）：187.4（C，C-1），170.3（C，C-8），152.8（CH，C-5），152.7（CH，C-3），128.3（CH，C-2，6），103.0（CH，C-1′），75.0（C，C-4），75.1（CH，C-3′），75.0（CH，C-5′），72.4（CH，C-2′），68.4（CH，C-4′），67.0（CH_2，C-9），63.5（CH_2，C-6′），45.9（CH_2，C-7），13.0（CH_3，C-10）。根据上述光谱数据，化合物**6**被确定为l-jacaranone乙酯-β-D-吡喃葡萄糖苷（田小雁等，2009）。

化合物7：白色无定形粉末；ESIMS［M+H$^+$］=169。UV λ_{max}^{MeOH} 227 nm。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3400，1800，1690。1H-NMR谱中给出典型的jacaranone骨架信号峰：［δ_H 2.77（2H，s，H-7），6.09（2H，d，J=10.0 Hz，H-2，H-6），7.08（2H，d，J = 10.0 Hz，H-3，H-5）］；碳谱数据为DEPT、^{13}C-NMR（CD_3OD）δ（ppm）：184.8（C，C-1），168.4（C，C-8），149.7（CH，C-3，5），127.6（CH，C-2，6），68.5（C，C-4），43.1（CH_2，C-7）。根据上述光谱数据，化合物**7**被鉴定为1-羟基-4-氧代-2，5-环己二烯-1-醋酸（田小雁，2006）。

3 讨论

本研究首次从菊科植物菊状千里光中分离得到了7个Jacaranone类化合物。该结果支持国外学者Boris等（2011）认为的Jacaranone类化合物可能在千里光属植物的化学分类学上具有特征性的假设。本研究对民族地区菊状千里光植物资源的持续利用与管理有一定的参考意义。

〔参 考 文 献〕

江苏新医学院，1977. 中药大词典［M］. 上海：上海科学技术出版社，213—215

Boris MM，Dejan MG，Ljubodrag VV *et al.*，2011. Semiquinol and phenol compounds from seven *Senecio* species［J］. *Chemical Papers*，**65**（1）：90—92

Jin J（金军），Zhang CF（张朝凤），Zhang M（张勉），2007. Studies on the sterols from *Senecio laetus*［J］. *Modern Chinese Medcine*（中国现代中药），**9**（7）：13—14

Jo Y，Suh J，Shin MH *et al.*，2005. Jacaranone and related compounds from the fresh fruits of *Ternstroemia japonica* and their antioxidative activity［J］. *Archives of Pharmacal Research*，**28**（8）：885—888

Leslie TG，Leon HZ，Darrell H，1982. Cytotoxic agent from *Senecio anonymus* Wood［J］. *Journal of Natural Products*，**45**（3）：370

Li L（李琳），Zhang CF（张朝凤），Zhang M（张勉），2009. Studies on the phenols from *Senecio laetus*［J］. *Pharmaceutical and Clinical Research*（药学与临床研究），**17**（4）：294—297

Sun L（孙莉），Yan YB（闫永波），2011. Studies on the chemical constituents from *Senecio laetus*［J］. *Journal of China Pharmaceutical*，**20**（22）：34

Tian XY（田小雁），2006. Studies on the chemical constituents from four herbal medcines［D］. Beijing：Chinese Academy of Medical Science & Peking Union Medical College

Tian XY（田小雁），Wang YH（王映红），Yang QY（杨庆云）*et al.*，2009. Jacaranone analogs from *Senecio scandens*［J］. *Journal of Asian Natural Products Research*，**11**（1）：63—68

Zhang CF（张朝凤），Jin J（金军），Zhang M（张勉），2008. Studies on the chemical constituents from *Senecio laetus*［J］. *Chinese Pharmaceutical Journal*（中国药学杂志），**43**（16）：1214—1217